

XP-002348561

L7 ANSWER 33 OF 33 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 1988:177186 CAPLUS
 DN 108:177186
 TI Organic charge transport layer in electrophotographic photoreceptor
 IN Yamashita, Masataka; Matsumoto, Masakazu; Takiguchi, Takao; Kikuchi,
 Norihiro; Miyazaki, Hajime
 PA Canon K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 23 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 62280850	A2	19871205	JP 1986-126855	19860530
		JP 2501198	B2 19960529	

PRAI JP 1986-126855 19860530

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB An electrophotog. photoreceptor is claimed which comprises a charge-transport layer contg. a compd. represented by I [X = moiety required for ring closure selected from O, SO, SO₂, CH₂CH₂, CO, COCH₂, CONH, N:N; R₁-R₄ = alkyl, aralkyl, aryl, heterocyclic group], wherein the photoreceptor is a sepd. function type further comprising a charge-generating layer.

ST electrophotog photoconductor charge transport layer

IT Electrophotographic photoconductors
 (charge transport layer)

IT 113933-78-1 113933-79-2 113933-80-5 113933-81-6 113933-82-7
 113933-83-8 113933-84-9 113933-85-0 113933-86-1 113933-87-2
 113933-88-3 ***113933-89-4*** 113933-90-7 113933-91-8
 113933-92-9 ***113933-93-0***

RL: USES (Uses)
 (electrophotog. photoconductor)

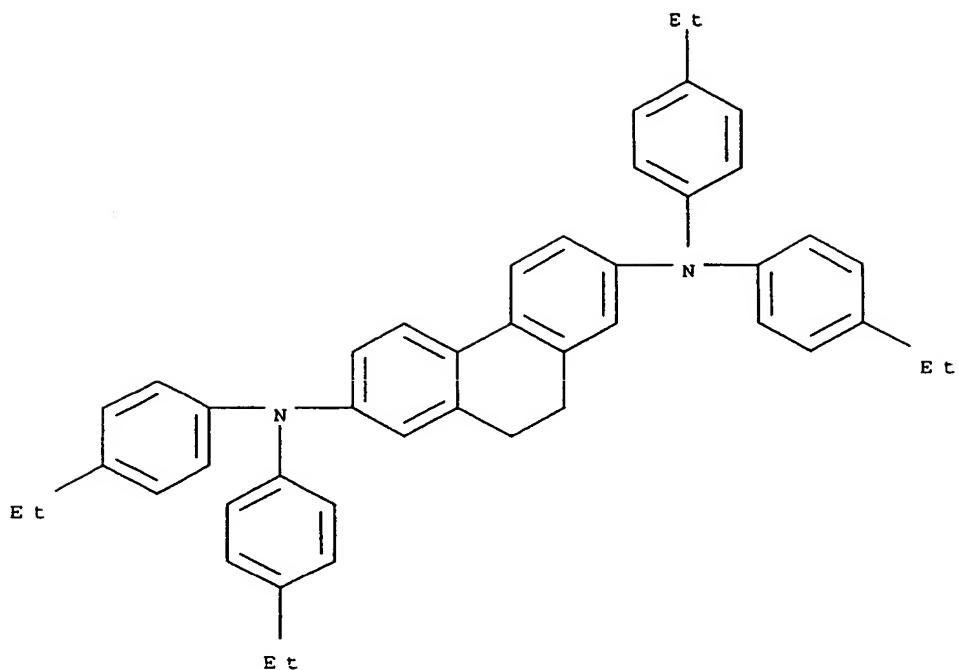
IT 113933-77-0P
 RL: PREP (Preparation)
 (prepn. of, as electrophotog. photoconductor)

IT 75-03-6 5896-30-0
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (reaction of, electrophotog. photoconductor from)

IT ***113933-89-4*** ***113933-93-0***
 RL: USES (Uses)
 (electrophotog. photoconductor)

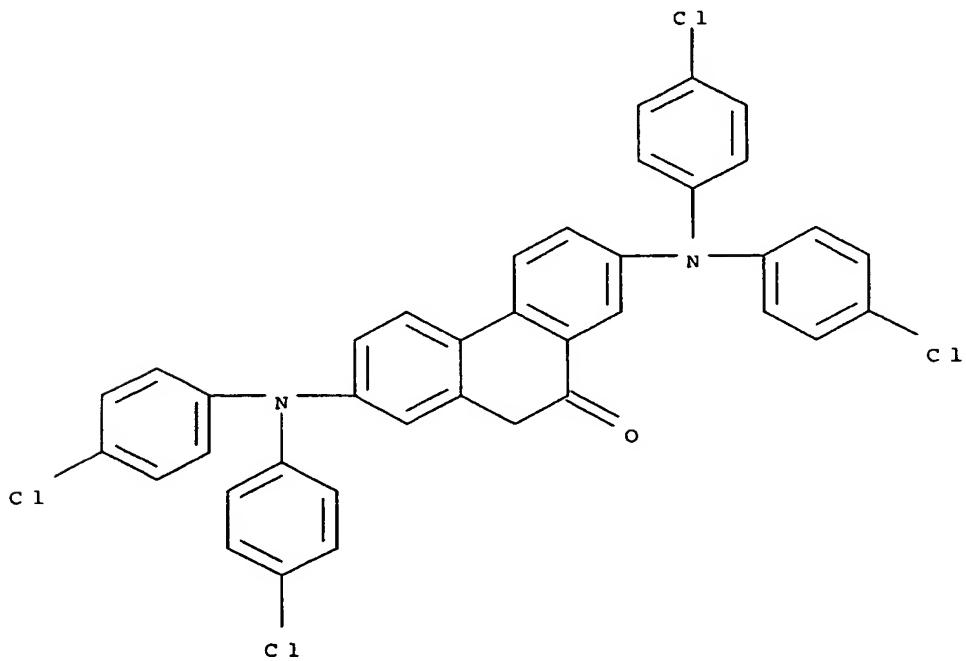
RN 113933-89-4 CAPLUS

CN 2,7-Phenanthrenediamine, N,N,N',N'-tetrakis(4-ethylphenyl)-9,10-dihydro-(9CI) (CA INDEX NAME)



RN 113933-93-0 CAPLUS

CN 9(10H)-Phenanthrenone, 2,7-bis[bis(4-chlorophenyl)amino]- (9CI) (CA INDEX NAME)



=>

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-280850

⑫ Int.Cl.¹
G 03 G 5/06

識別記号 廈内整理番号
7381-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全23頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑮ 特願 昭61-126855

⑯ 出願 昭61(1986)5月30日

⑰ 発明者 山下 真孝	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 松本 正和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 滝口 隆雄	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 菊地 審裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発明者 宮崎 元	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出願人 キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰ 代理人 弁理士 山下 穢平	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	

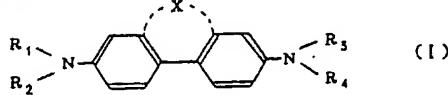
明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

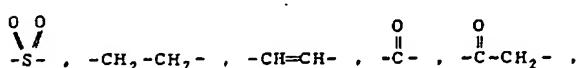
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I) :



(式中、Xはベンジン骨格の2,2'-位と閉環構造を形成する残基を示し、R₁、R₂、R₃、R₄は置換又は未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基又はR₁とR₂、R₃とR₄で窒素原子と共に5~6員環を形成する残基を示す。但し、R₁、R₂、R₃、R₄は各々同じであっても異っていてもよい。) で示される化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 一般式(I)中のXが-O-、-S-、-S-、



-C(=O)H , -N=N- である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 上記層が電荷発生層と電荷輸送層とよりなる機能分離型であり、該電荷輸送層に上記一般式(I)で示される化合物を含有せる特許請求の範囲第1項及び第2項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

[従来の技術]

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないとあるいは光照射によって速かに電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、各種の欠点を

有している。例えば、セレン系感光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に雰囲気温度が40℃を越えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は、多湿の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、この様な増感色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光光による光退色を生じるため長期に亘って安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に較べ成膜性、軽量性などの点で優れているにもかかわらず今までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に較べ劣っているためである。また、

感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は前述の欠点又は不利を解消した電子写真感光体を提供することにある。

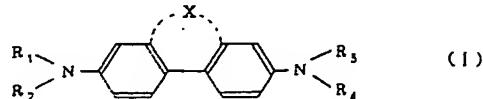
本発明の別の目的は、新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明のかかる目的は、下記一般式(I)で示される化合物を含有する層を有する電子写真感光体によって達成される。

一般式



米国特許第4150987号公報などに開示のヒドロゾン化合物、米国特許第3837851号公報などに記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の9-ステリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。この様な低分子の有機光導電体は、使用するバイオレットを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できる様になったが、感度の点で十分なものとは言えない。

他方、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案されている。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。この様な電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871882号公報などに開示されている。

しかし、この積層構造体においても従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真

ただし、式中Xはベンジンの2,2'-位と閉環構造を形成するのに必要な残基を示す。具体例と

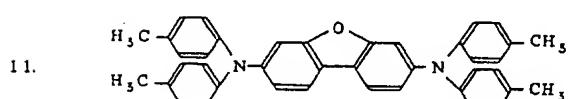
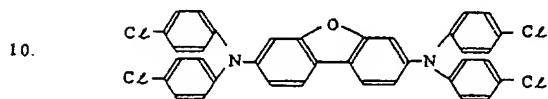
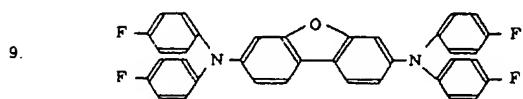
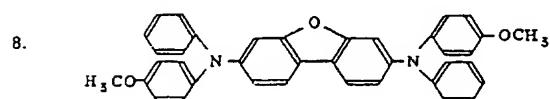
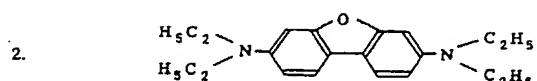
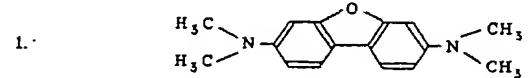
しては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、
 $O \quad O$
 $-CH=CH-$ 、 $O \quad O$
 $-C-$ 、 $-C-CH_2-$ 、 $-N=N-$ による閉環構造が好ましい。

また、式中R₁～R₄は同じであっても異なっていても良い。置換又は未置換のメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェニル、ナフチルメチル等のアラルキル基、フェニル、ジフェニル、ナフチル、アントニル、フルオレニル、等のアリール基、チエニル、フリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリジル、キノリル、カルバゾリル等のヘテロ環基を示し、又はR₁とR₂で、R₃とR₄とで窒素原子と共に置換・未置換のベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ピペリジル、モノホリル、カルバゾリル等5～6員環のヘテロ環基を形成する残基を示す。

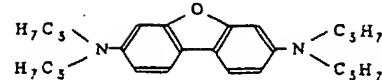
$R_1 \sim R_4$ の示す基の置換基としては、ヒドロキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基のアルコキシ基、フェニル、ジフェニル、ナフチル等のアリール基、フェニルオキシ等のアリールオキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジアニシルアミノ、ビロリジノ、ビペリジノ、モノホリノ等の置換アミノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基があげられる。

以下に一般式(1)で示す化合物についての代表例を挙げる。

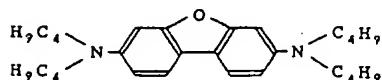
化合物例



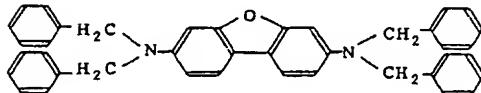
3.



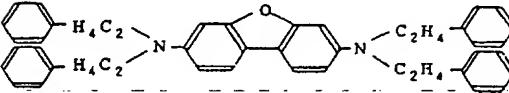
4.



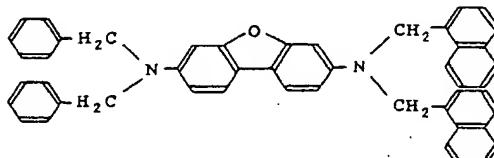
5.



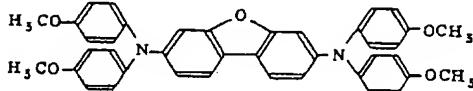
6.



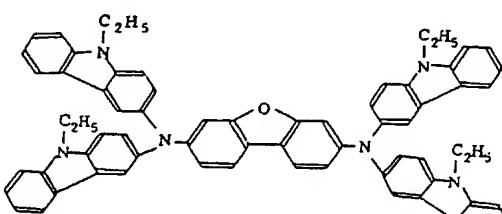
7.



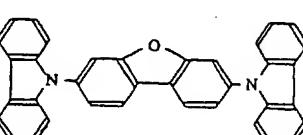
12.



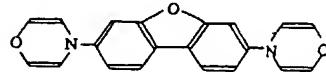
13.

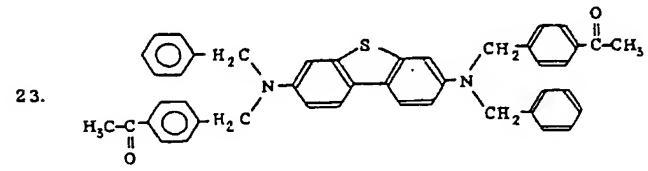
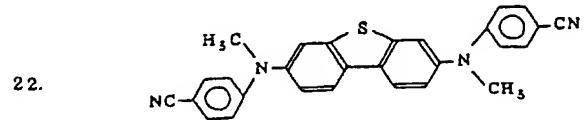
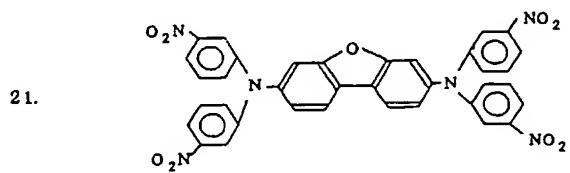
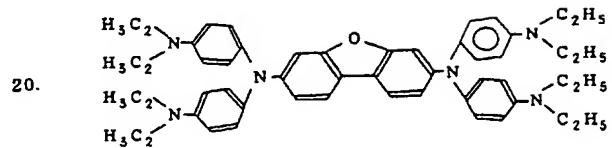
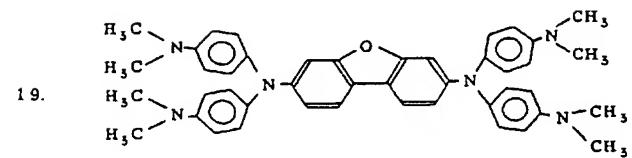
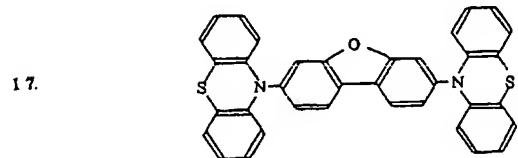
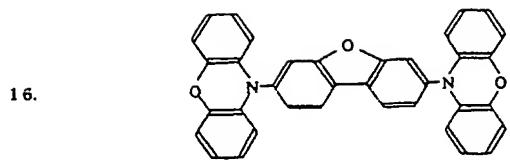


14.



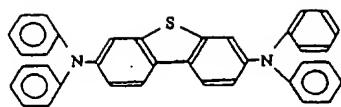
15.



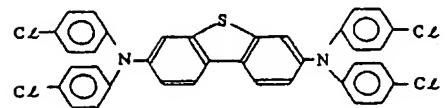


特開昭62-280850(5)

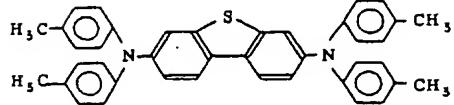
24.



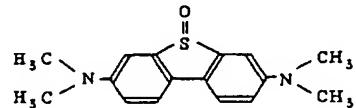
28.



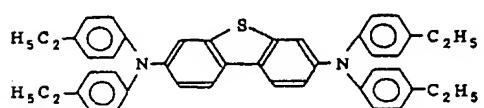
25.



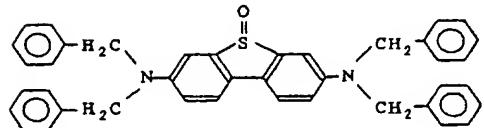
29.



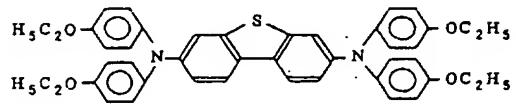
26.



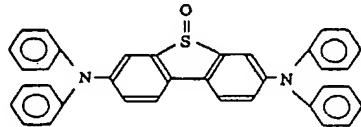
30.



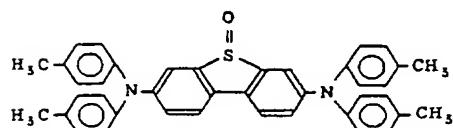
27.



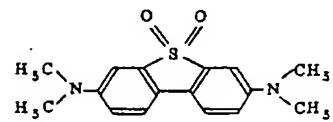
31.



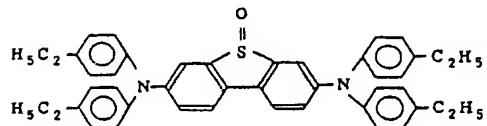
32.



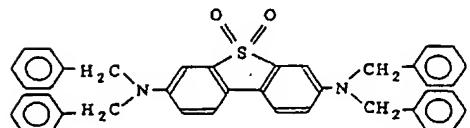
36.



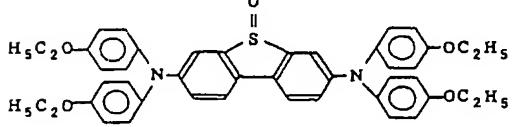
33.



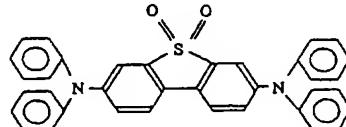
37.



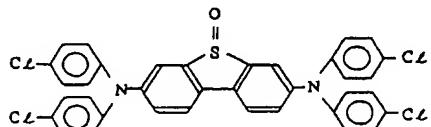
34.



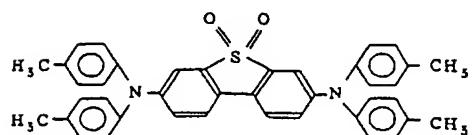
38.



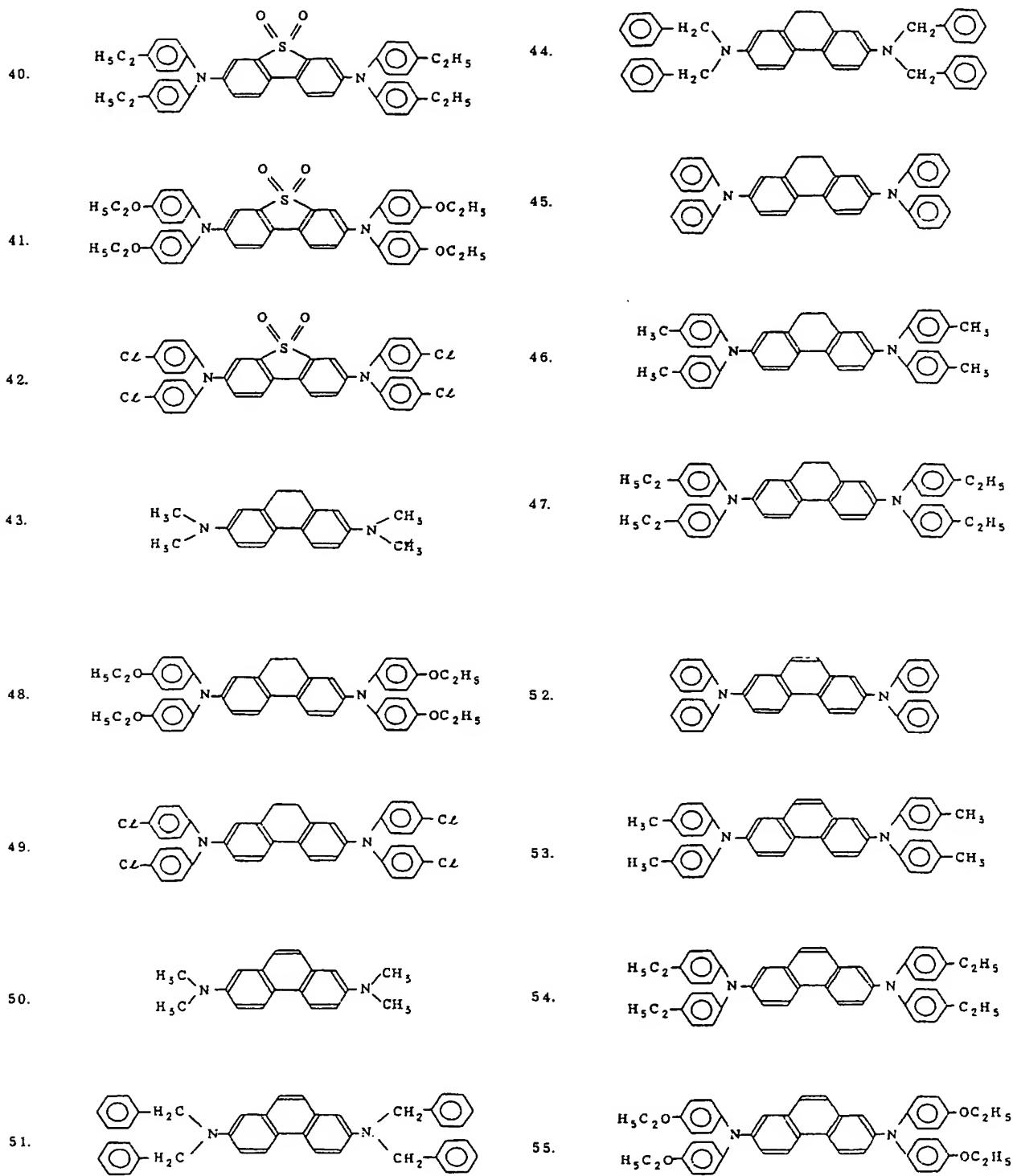
35.

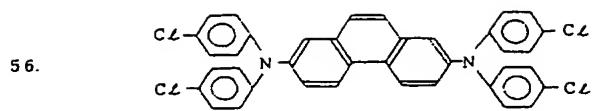


39.

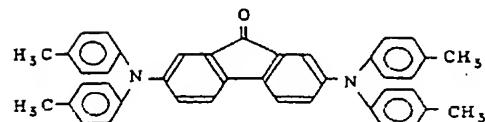


特開昭62-280850 (6)

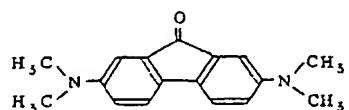




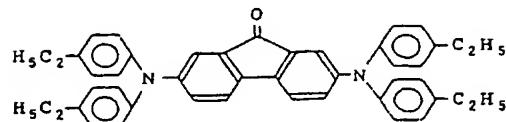
60.



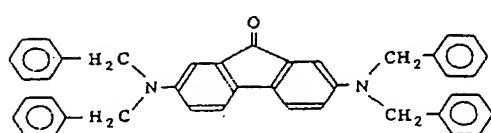
57.



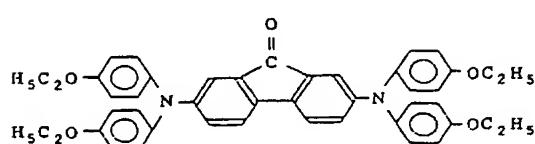
61.



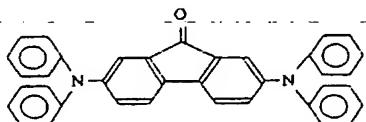
58.



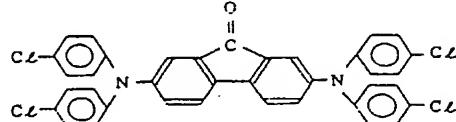
62.



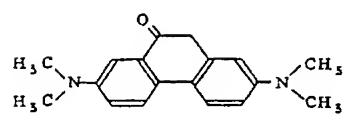
59.



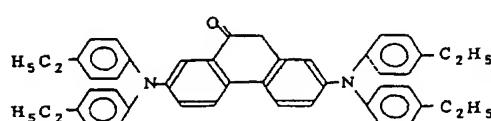
63.



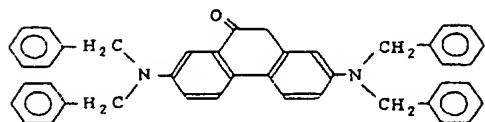
64.



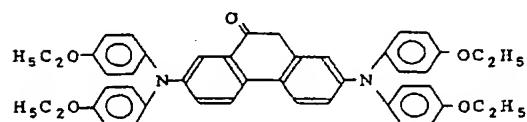
68.



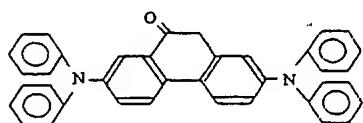
65.



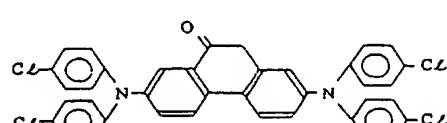
69.



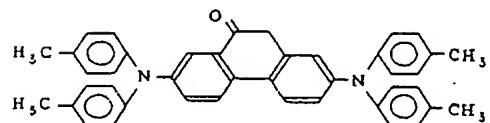
66.



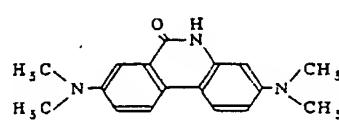
70.

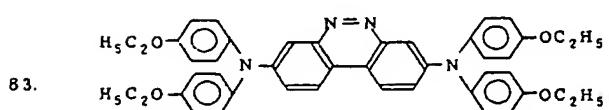
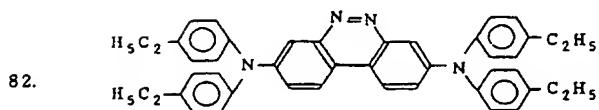
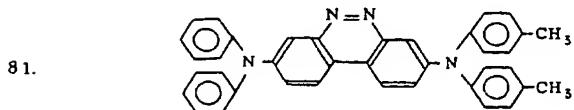
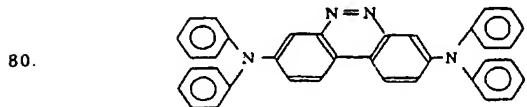
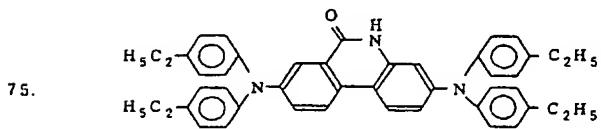
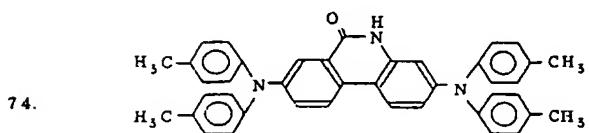
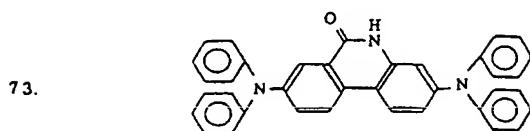
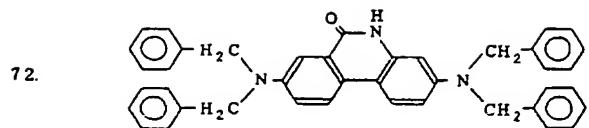


67.

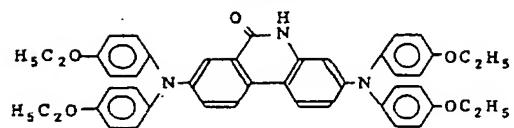


71.

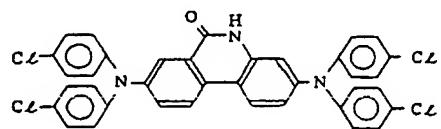




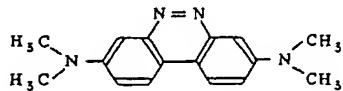
76.



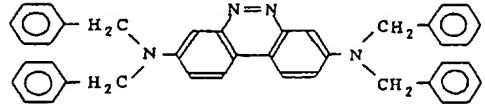
77.



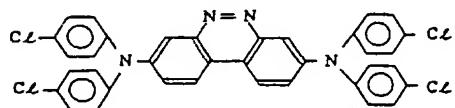
78.



79.



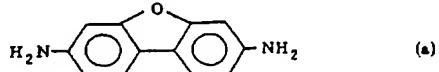
84.



次に前記化合物の代表的合成例を示す。

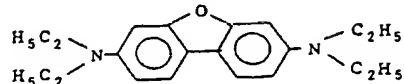
合成例 1

下記に示す化合物(a)



5.00 g (25.3 mmol) を無水テトラヒドロフラン 100 ml に溶かし、氷水冷浸下油性水素化ナトリウム（含量 60%）6.06 g (15.15 mmol) をゆっくり添加する。添加終了後 30 分間室温にて搅拌する。その後ヨウ化エチル 12.11 ml (15.15 mmol) をゆっくり滴下し、滴下終了後 1 時間室温で搅拌し、さらに 8 時間攪拌する。反応終了後反応物を氷水約 500 ml にあけ、酢酸エチル 300 ml で抽出し、有機層を水洗し、芒硝

乾燥後被圧乾固し、下記に示す化合物（化合物例²）5.89gを得た。



収率75.2%であった。

元素分析

	計算値(%)	測定値(%)
C	77.42	77.38
H	8.39	8.33
N	9.03	9.00

合成例以外の化合物についても一般的に上記と同様の手法で合成される。

本発明にかかる電子写真感光体の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式(1)で示される化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記の一般式(1)で示される化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめるとことにより

入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5ミクロン～30ミクロンであるが、好ましい範囲は8ミクロン～20ミクロンである。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシ

ド形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂例えばステレン-ブタジエンコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。また、この様な絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルビレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と当該化合物との配合割合は、結着剤100重量部当たり当該化合物を10～500重量とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注

入などのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

施工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーパーコーティング法、フレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

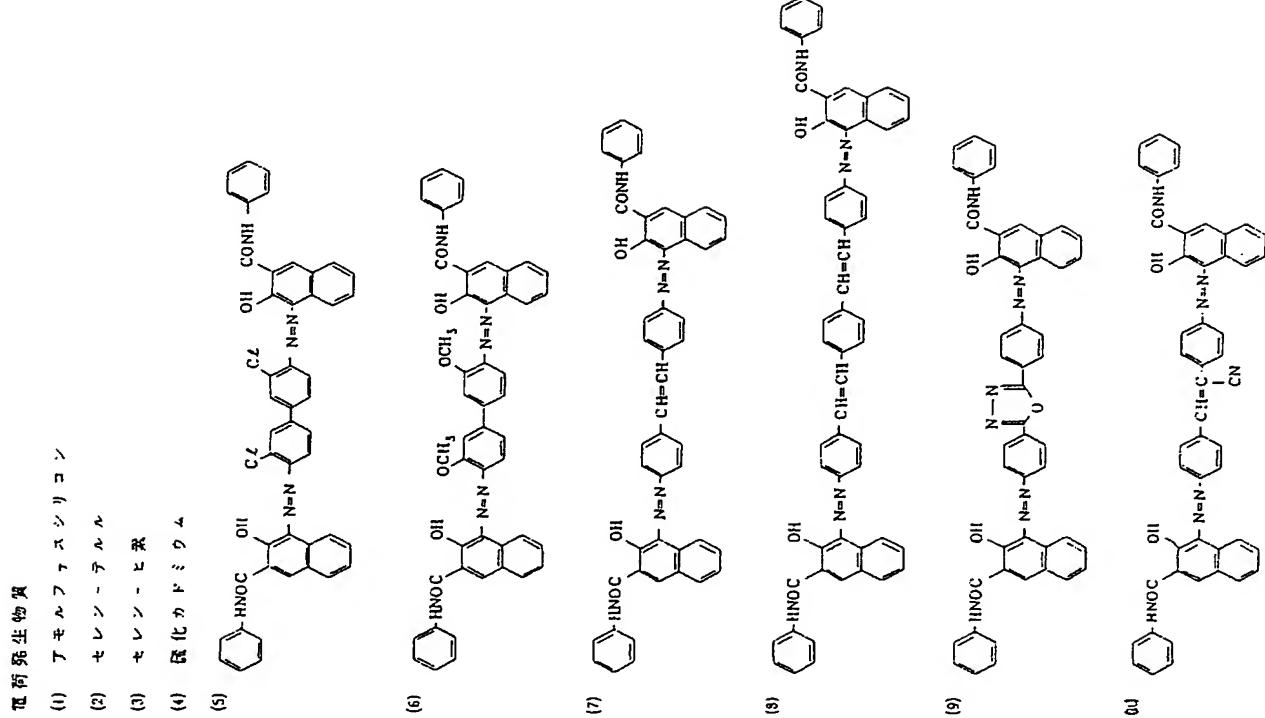
本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含有

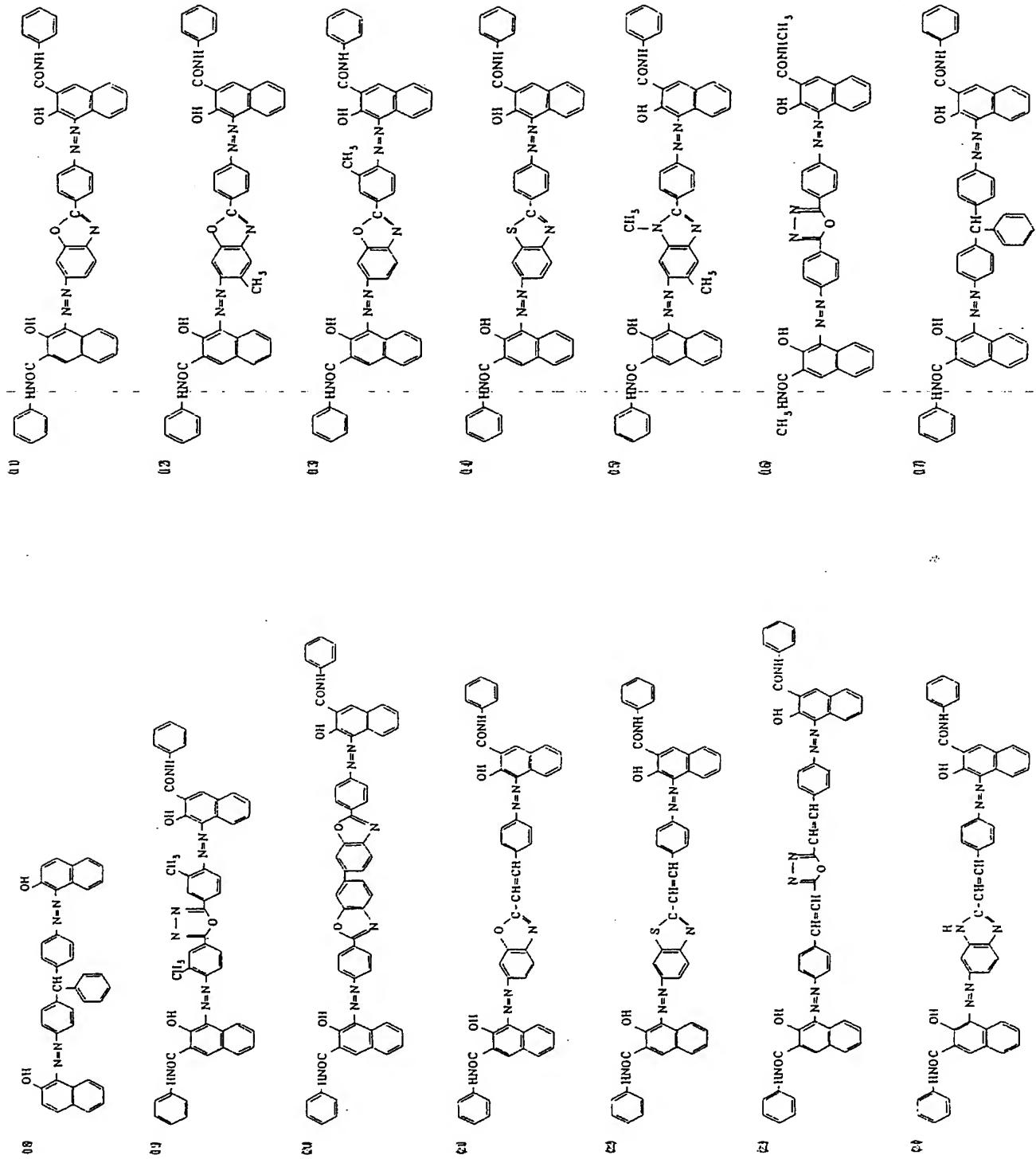
させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、o-ターフェニル、p-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル磷酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

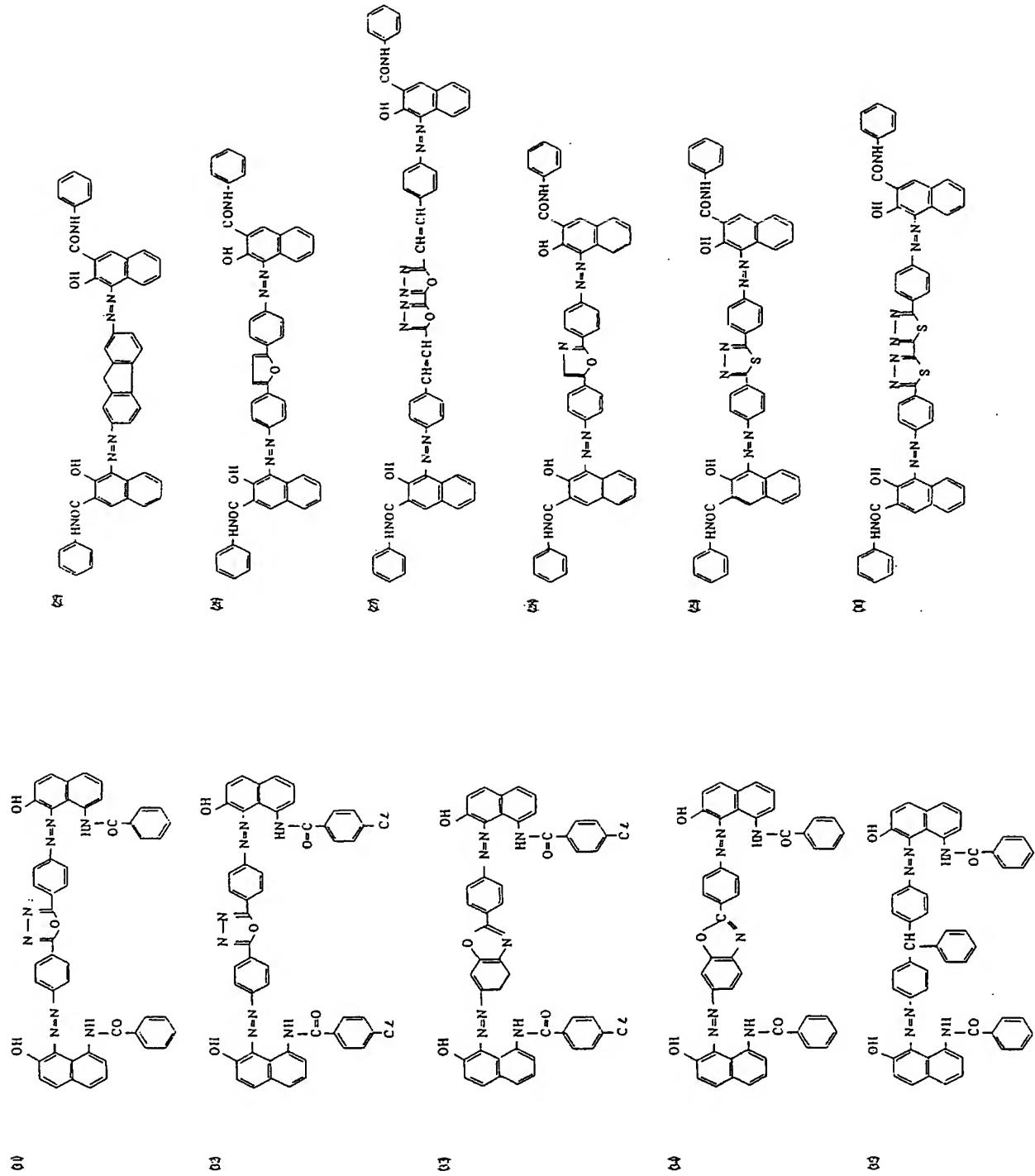
本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレン-テルル、ビリリウム、チオビリリウム、アズレニウム系顔料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン、非対称キノシシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

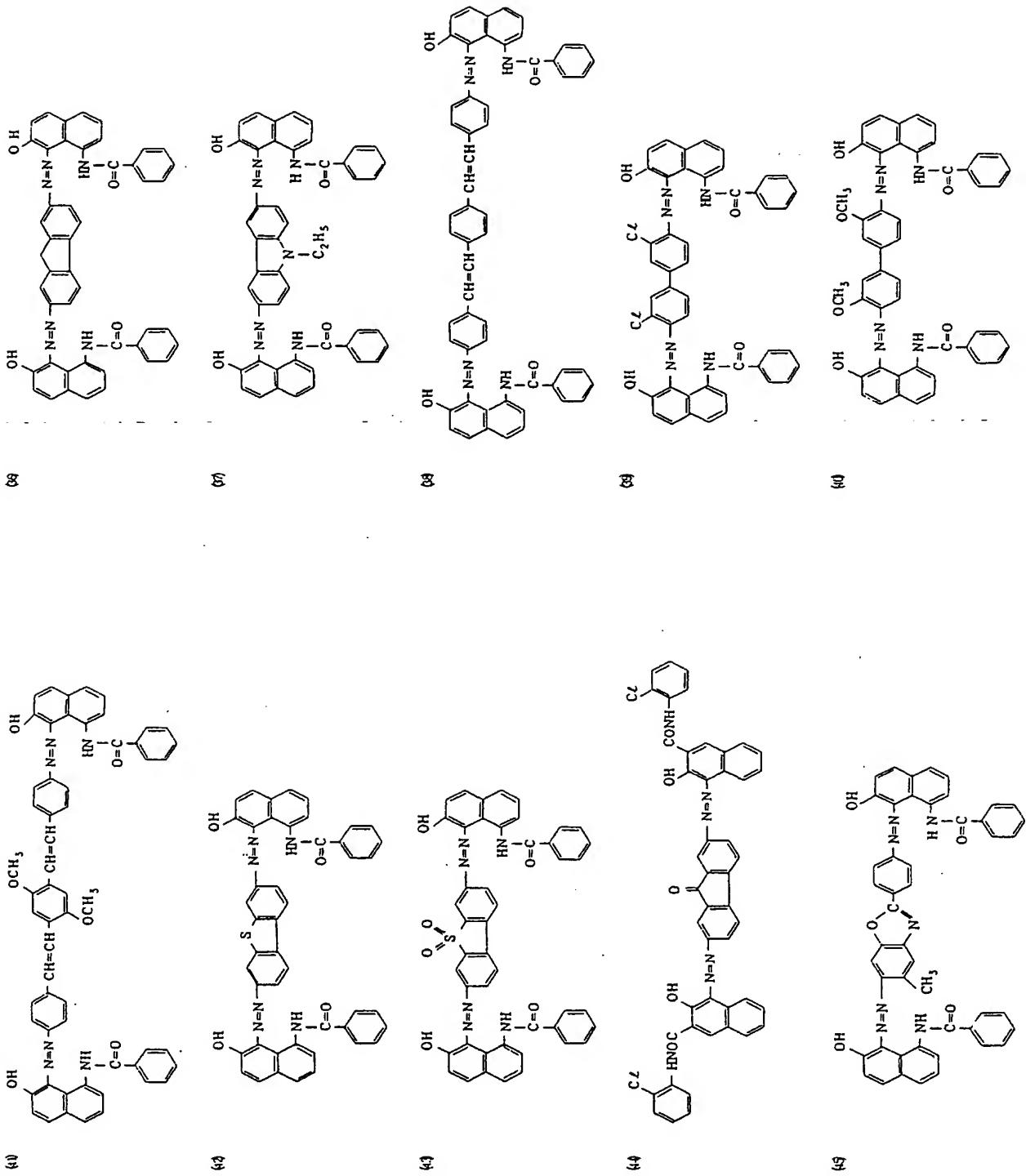
本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質

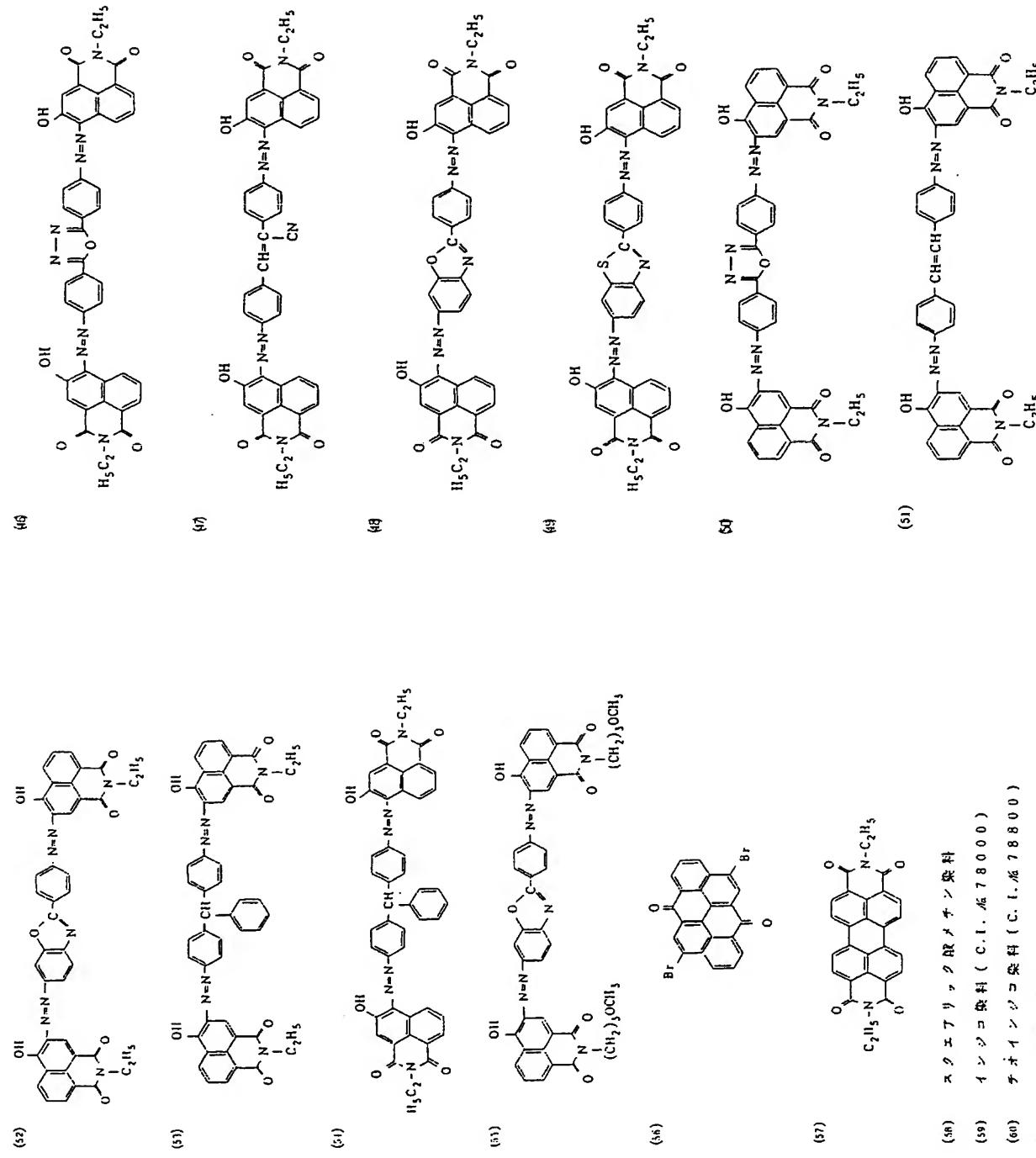
は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

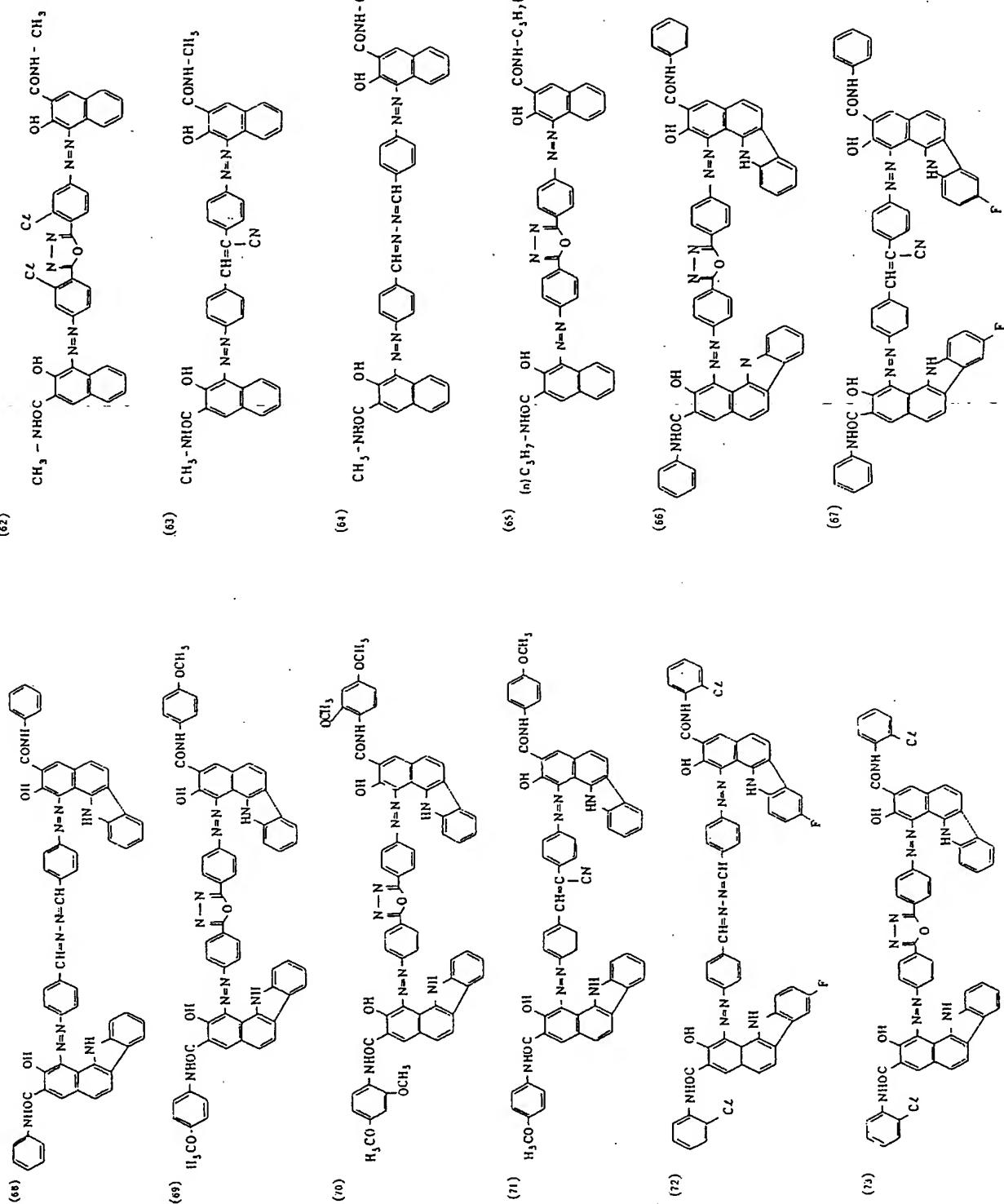


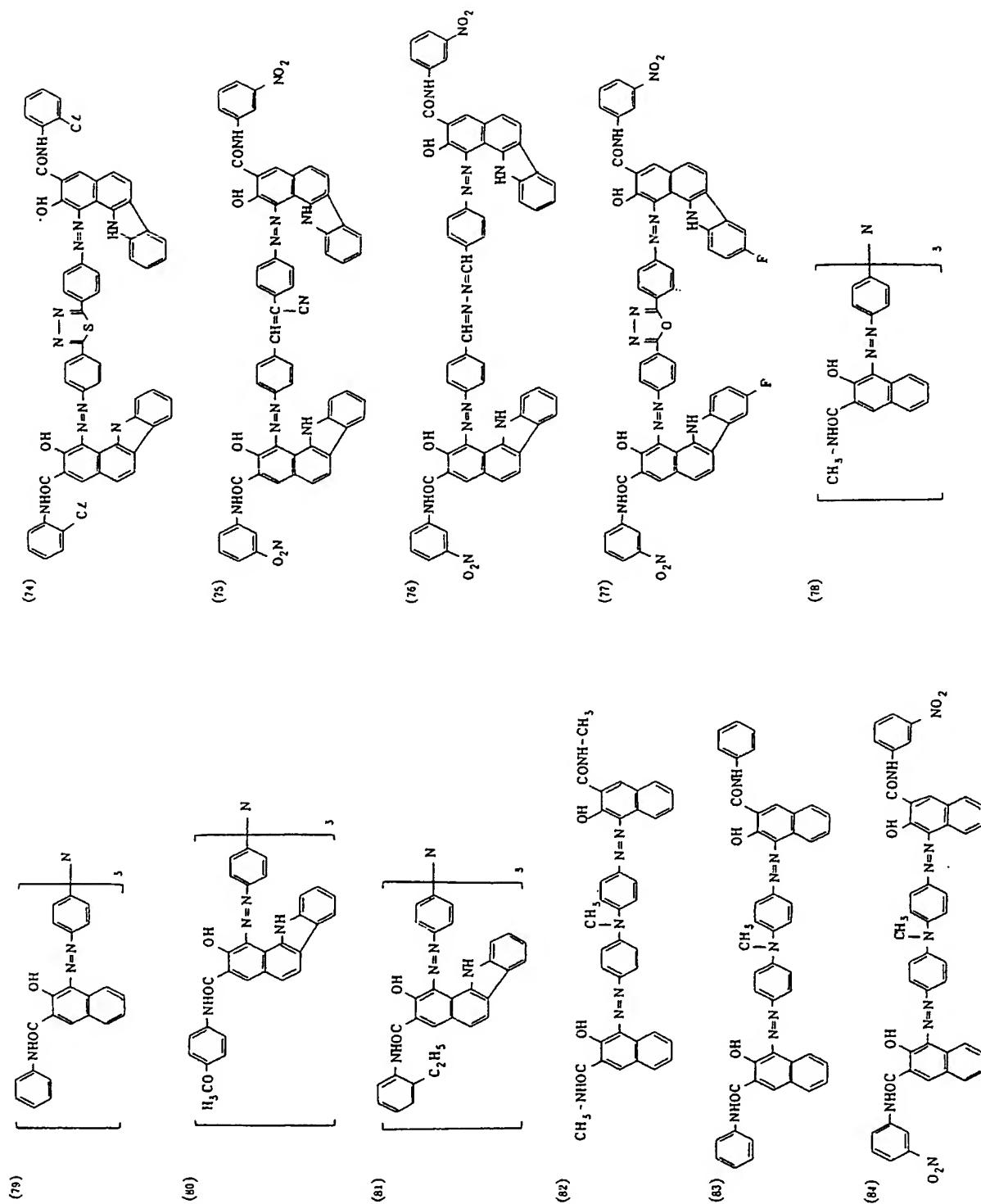


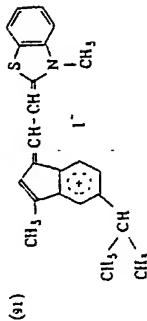
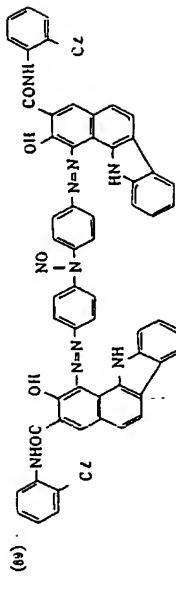
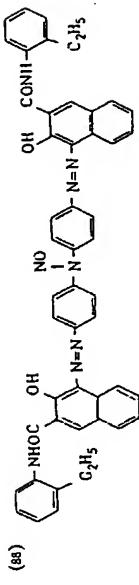
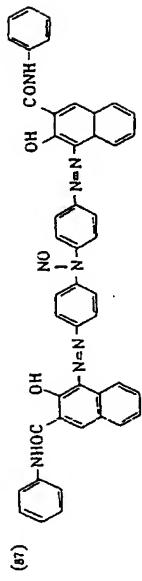
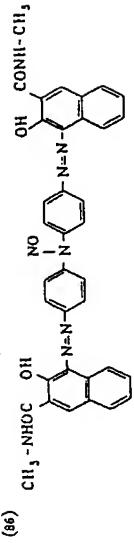
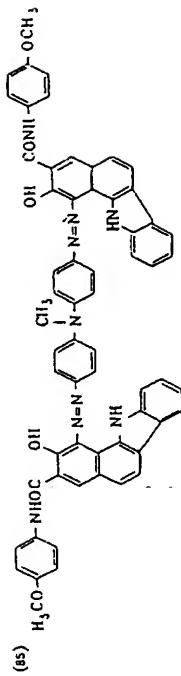












電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な接着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いられる接着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルアチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、

イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、旋漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、フレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、で

きる限り多くの前記有感光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短かくするために、薄膜層、例えば5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン～1ミクロンの膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

この様な電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、パナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム・酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有

た感光体を使用する場合において、当該化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に連して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは、米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに開示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号公報などに開示のビリリウム染料とアルキリテ

するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えば、カーボンプラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、ペリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、セラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1ミクロン～5ミクロン、好ましくは0.5ミクロン～3ミクロンが適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層し

ンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアピリリウムバーコロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えば、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロイン)を加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、ステレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレー

特開昭62-280850(19)

ト、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結合剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体をえることができ、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

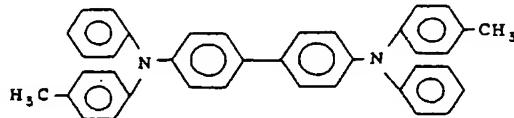
[実施例]

実施例1

β -型銅フタロシアン（東洋インキ製造（株）製商品名 Lionel Blue NCB Toner）を水、エタノールおよびベンゼン中で順次濾流後、沪過して精製した顔料7g；デュポン社製の「商品名：ポリエステルアドヒーシブ49,000（圆形分20%）」14g；トルエン35g；ジオキサン35gを混

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体をPPC複写機（キヤノン（株）製NP-150Z）の感光ドラム用シリンドラーに貼り付けて同機で50,000枚複写を行ない、初期と50,000枚複写後の明部電位(V_L)及び暗部電位(V_D)の変動を測定した。

また前記例示化合物No.2の代りに下記構造式



の化合物を用いて、全く同様の操作により、比較試料-1を作成、同様に測定した。

その結果を次に示す。

合し、ガーリミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーパーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物No.2を7gとポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製の商品名「パンライトK-1300」）7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合浴媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーパーで乾燥膜厚が1.1ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を電機（株）製静電複写紙試験装置（川口電気（株）製Model-SP-428）を用いてスタチック方式で-5kVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5Luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_s)と1秒間暗滅させた時の電位(V_1)を $1/2$ に減衰するに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

	V_s (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	切 端 (V)	50,000枚耐久性	
					V_D	(V)
実施例-1	645	635	2.0	V_L	100	640
比較例-1	670	655	8.9	V_D	680	120
				V_L	250	650
						375

表 - 1

この表の結果から、一般式中Xで平面性が維持され、これにより、電荷輸送層中の電子の受け渡しが容易となり良好な特性を示していることが判る。

実施例2～16

この各実施例においては、前記実施例1で用いた電荷輸送化合物として例示化合物No.2の代りに例示化合物No.5, 8, 12, 13, 20, 22, 25, 27, 32, 34, 39, 41, 47, 55, 59を用い、かつ電荷発生物質として例示1の顔料を用いたほかは、実施例1と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。その結果を次に示す。

実施例	例示化合物	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	V_d (-ボルト)	V_t (-ボルト)
2		2	640	630
3		3	635	625
4		4	620	610
5		5	630	615
6		6	640	625
7		7	600	595
8		8	610	600
9		9	620	605
10		10	625	620
11		11	615	605
12		12	610	600
13		13	635	600
14		14	625	595
15		15	600	585
16		16	615	600

実施例	初期		50,000枚耐久後	
	V_d (-ボルト)	V_L (-ボルト)	V_d (-ボルト)	V_L (-ボルト)
2	645	80	630	100
3	640	85	635	105
4	625	105	610	125
5	635	80	615	105
6	645	115	630	135
7	610	85	605	105
8	620	85	610	105
9	635	85	615	105
10	635	75	615	100
11	620	120	610	145
12	625	85	605	105
13	645	85	615	110
14	635	95	615	115
15	625	100	605	125
16	630	95	620	130

実施例17

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムバークロレート3gと前記例示化合物(No.8)を5gをポリエスチル(ポリエスチルアドヒーシア49000:デュポン社製)のトルエン(50)-ジオキサン(50)溶液100mlに混合し、ポールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15ミクロンとなる様にマイヤーパーでアルミニウムシート上に塗布した。

この様にして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_d : -635ボルト

V_t : -610ボルト

$E_{1/2}$: 2.5 Lux·sec

初期

V_d : -625ボルト

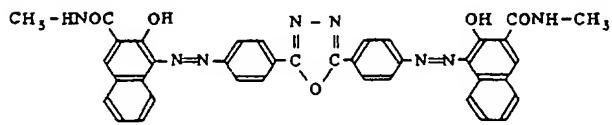
V_L : -95ボルト

50.000枚耐久後 V_D : - 610 ポルト V_L : - 120 ポルト

実施例 1 B

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液(カゼイン 1.2g、28%アンモニア水1g、水22.2ml)をマイヤーパーで塗布乾燥し、膜厚が1ミクロンの接着層を形成した。

次に下記構造を有するジスアゾ顔料5gと、



ブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2gをエタノール9.5mlに溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工し乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示の化合物(No.12)を5gとポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパン

した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-6} torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇させモリブデン基板温度を150℃に安定させた。その後水素ガスとシランガス(水素ガスに対し1.5容積%)を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定させた。次に誘導コイルに5MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にクローエ放電を発生させ30Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファシリコン膜を成長させ膜厚が2μとなるまで同条件を保った後グロー放電を中止した。その後ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が100℃になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-5} torr以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次いでこのアモルファシリコン層の上に電荷輸送化合物として例示化合物No.20を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帶電露光実験装置に設置し $\Theta 6$ kVでコロナ帯電し直ちに光像を照射し

カーボネート(粘度平均分子量30,000)5gをジクロルメタン15.0mlに溶かした液を電荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が1.1ミクロンの電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

 V_D : - 635 ポルト V_L : - 605 ポルト $E_{1/2}$: 2.2 Lux·sec

初期

 V_D : - 645 ポルト V_L : - 75 ポルト -50.000枚耐久後 V_D : - 610 ポルト V_L : - 105 ポルト

実施例 1 C

表面が清浄にされた0.2mm厚のモリブデン板(基板)をグロー放電蒸着槽内の所定位に固定

た。光像はタンクステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直ちに \oplus 荷電性の現像剤(トナーとキャリヤーを含む)を感光体表面にカスケードすることによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例 2 C

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムバークロレート3gとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーネート)3gをジクロルメタン20.0mlに十分に溶解した後、トルエン10.0mlを加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を沪別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン10.0mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5gをポリビニルブチラール2gを含有するメタノール溶液9.5mlに加え、6時間オールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる様にマイヤーパーで塗布して電荷発生

層を形成した。

次いで、この電荷発生層の上に例示化合物A6-2を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。この結果を次に示す。

$$V_0 : -635 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -605 \text{ ボルト}$$

$$E_{1/2} : 3.1 \text{ Lux} \cdot \text{sec}$$

初期

$$V_D : -645 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -100 \text{ ボルト}$$

50,000枚耐久後

$$V_D : -610 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -125 \text{ ボルト}$$

実施例2-1

実施例2-0で用いた共晶錯体と同様のもの5gと前記例示の化合物(A7-0)5gをポリエステル(ポリエスチルアドヒーズプ49000:デュボ

した。

次に例示A8-9の電荷発生物質1重量部、アチラール樹脂(エスレックBM-2:積水化学(株)製)1重量部とイソプロピルアルコール30重量部をポールミル分散機で4時間分散した。この分散液を先に形成した下引層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷発生層を形成した。この時の膜厚は0.3ミクロンであった。

次に、前記例示の本発明化合物A3-2、1重量部、ポリスルホン樹脂(P1700:ユニオンカーバイド社製)、1重量部とモノクロルベンゼン6重量部を混合し、攪拌機で攪拌溶解した。この液を電荷発生層の上に浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して電荷輸送層を形成した。この時の膜厚は、1.2ミクロンであった。

こうして調製した感光体に-5kVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した(初期電位V₀)。さらに、この感光体を5秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。感度は、暗減衰した後の電位V_xを1/2に減衰するに必要な露光量

ン社製)のテトラヒドロフラン液150mlに加えて、十分に混合搅拌した。この液をアルミニウムシート上にマイヤーパーにより乾燥後の膜厚が15μとなる様に塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

$$V_0 : -650 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -630 \text{ ボルト}$$

$$E_{1/2} : 3.2 \text{ Lux} \cdot \text{sec}$$

初期

$$V_D : -635 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -110 \text{ ボルト}$$

50,000枚耐久後

$$V_D : -605 \text{ ボルト}$$

$$V_L : -135 \text{ ボルト}$$

実施例2-2

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアンモニア水溶液(カゼイン1.2g、28%アンモニア水1g、水22.2ml)を浸漬コーティング法で塗工し、乾燥して塗工量1.0g/m²の下引層を形成

(E_{1/2}マイクロジュール/cm²)を測定することによって評価した。この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー(出力:5mW;発振波長780nm)を用いた。これらの結果は、次のとおりであった。

$$V_0 : -705 \text{ ボルト}$$

$$\text{電位保持率} : 95\%$$

$$\left(\frac{V_x}{V_0} \times 100 \right)$$

$$E_{1/2} : 1.25 \text{ マイクロジュール}/\text{cm}^2$$

次に同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キャノン製LBP-CX)に上記感光体をLBP-CXの感光体に置き換えてセットし、実際の画像形成テストを行なった。条件は以下の通りである。

一次帯電後の表面電位:-700V、像露光後の表面電位:-150V(露光量25μJ/cm²)、暗写電位:+700V、現像剤極性:負極性、プロセススピード:50mm/sec、現像条件(現像バ

イアス) ; - 450 V、像露光スキャン方式；イ
メージスキャン、一次帯電前露光；50 Lux^{sec}
の赤色全面露光画像形成はレーザービームを文字
信号及び画像信号に従ってライインスキャンして行
ったが、文字・画像共に良好なプリントが得られ
た。

〔発明の効果〕

以上から明らかに如く、本発明によれば感光層
に特定の低分子有機化合物を含有させることによ
り、感度特性に優れ且つ繰り返し帯電露光使用後
の明部電位と暗部電位の変動が改善された従来に
ない優れた電子写真感光体を提供することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)